I. Einige Derivate

des

m-Aminothiophenols

II. Eine neue Bildungsweise

des

o-Phenylendiazosulfids

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Basel

von

Hugo Siebenbürger

aus Cöthen (Anhalt)

Basel

Buchdruckerei K. J. Wyss

1908

I. Einige Derivate

des

m-Aminothiophenols

II. Eine neue Bildungsweise

des

o-Phenylendiazosulfids

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Basel

von

Hugo Siebenbürger

aus Cöthen (Anhalt)

ACAD. LUGD BAT BIBL.

Basel

Buchdruckerei K. J. Wyss

1908

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät, auf Antrag der Herren Professoren **R. Nietzki** und **F. Fichter.**

Basel, den 2. März 1908.

Prof. Dr. **F. Zschokke**
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546714_0115

I. Einige Derivate des m-Aminothiophenols.

Einleitung.

Mit dieser Arbeit bezweckte ich die bis jetzt nur unvollkommen studierten Derivate des m-Aminothiophenols etwas näher zu charakterisieren, beziehungsweise neue Derivate darzustellen.

Wie aus der Literatur ersichtlich ist, wurden Salze dieser Verbindung schon von verschiedenen Chemikern dargestellt, die Base aber als solche noch nicht untersucht.

Glutz und Schrank (Journal f. prakt. Chemie, 2. II. 224) stellten das m-Aminothiophenol durch Reduktion des m-Nitrobenzolsulfochlorides, mit Zinn und Salzsäure dar und erhielten so das Zinndoppelsalz und daraus durch Entzinnen das salzsaure m-Aminothiophenol.

Biedermann (Ber. 8. 1675) stellte dasselbe auf die gleiche Weise wie oben genannte Autoren dar. Er untersuchte das salzsaure Salz, sowie ein Platindoppelsalz, auch isolierte er die Base, konnte aber deren Siedepunkt nicht bestimmen.

Leukhardt (Journal f. prakt. Chemie 2. 41. 179) endlich erhielt das Merkaptan durch Reduktion des m-Dinitrodiphenyldisulfides mittelst Natriumamalgam und analysierte das daraus dargestellte Bleisalz.

Als Ausgangsmaterial zu meinen Untersuchungen benützte ich das m-Nitrobenzolsulfochlorid. Zur Gewinnung desselben lässt man auf das Natrium-, resp. Calciumsalz der m-Nitrobenzolsulfosäure Phosphorpentachlorid einwirken. Die m-Nitrobenzolsulfosäure selbst kann aber auf verschiedenem Wege erhalten werden. Entweder sulfuriert man Nitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure (*R. Schmidt*, Ann. 120, 164), wobei die Sulfogruppe in die Meta-Stellung zur Nitrogruppe in den Kern eintritt; oder die Benzolsulfosäure wird mit Salpetersäure nitriert (*Limpricht*, Ann. 177, 60), wobei die Nitrogruppe ebenfalls in die angegebene Stellung zur Sulfogruppe geht. Praktisch kommt wohl nur die Methode mit rauchender Schwefelsäure in Betracht.

Die Darstellung der m-Nitrobenzolsulfosäure führte ich zuerst nach den Angaben Schmidt's aus und stellte dann daraus durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid dar. Da ich aber letzteres in grösseren Mengen benötigte, suchte ich nach einer einfacheren Darstellungsmethode desselben.

Ein Mittel, um in einen aromatischen Kohlenwasserstoff direkt die Sulfochloridgruppe einzuführen bietet sich uns in der Chlorsulfonsäure dar. Dieselbe wurde schon verschiedentlich verwandt, einerseits zur Darstellung von Sulfosäuren, andererseits von Sulfochloriden aus Sulfosäuresalzen.

Bekurts und Otto (Ber. 11, 2061) liessen auf Toluol Chlorsulfonsäure einwirken und erhielten so neben p-Toluolsulfosäure als Hauptreaktionsprodukt auch deren Chlorid und Sulfotoluid.

Claesson (Ber. 12, 1848) liess auf zwei Moleküle Toluol drei Moleküle Chlorsulfonsäure reagieren und bekam 50 Prozent p-Toluolsulfochlorid und den Rest als p-Toluolsulfosäure. Die Reaktion ging nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,C_7H_8 + 3\,HSO_3Cl = \overset{1}{C}H_3 - C_6H_4 - \overset{4}{S}O_3H + \overset{1}{C}H_3 - C_6H_4 - \overset{4}{S}O_2Cl + H_2SO_4 + HCl.$$

Armstrong (Zeitschrift f. Chemie 1871, 321) erhielt aus einem Molekül Nitrobenzol und einem Molekül Chlorsulfonsäure die m-Nitrobenzolsulfosäure, nach der Gleichung:

$$NO_2C_6H_5 + Cl - SO_3H = NO_2 - C_6H_4 - SO_3H + HCl.$$

Ein Ersatzmittel des Phosphorpentachlorids bei der Darstellung von Sulfochloriden fanden *Heumann und Köchlin* (Ber. 15, 1166) in der Chlorsulfonsäure. Sie liessen auf ein Molekül benzolsulfosaures Natrium ein Molekül Chlorsulfonsäure reagieren, doch war die Ausbeute an Sulfochlorid nur gering. Später wurde die Menge der Chlorsulfonsäure auf vier Moleküle gesteigert (siehe D. R. P. 142116) und dadurch fast theoretische Ausbeute an Sulfochlorid erhalten.

Nach dem D. R. P. 98030 erhält man nur Sulfochloride, wenn man wie aus dem Patent ersichtlich ist, folgendermassen verfährt: Zu vier Teilen auf Null Grad abgekühlter Chlorsulfonsäure wird langsam unter beständigem Rühren ein Teil Toluol fliessen gelassen. Nach 12 Stunden wird auf Eis gegossen, wobei sich ein Gemisch von o- und p-Toluolsulfochlorid abscheidet.

Wie man aus den oben angeführten Literaturangaben ersieht, spielt bei der Ausführung der Sulfochlorierung die Menge der Chlorsulfonsäure eine grosse Rolle. Nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen gelang mir denn auch die Darstellung des m-Nitrobenzolsulfochlorides auf einfache Weise aus Nitrobenzol und Chlorsulfonsäure bei Innehaltung der im experimentellen Teil gemachten Angaben und auch in fast theoretischer Ausbeute.

Das aus m-Nitrobenzolsulfochlorid durch Reduktion dargestellte m-Aminothiophenol zeigt einerseits basischen Charakter, andererseits verhält es sich in allen seinen Reaktionen wie ein echtes Thiophenol. Es besitzt den für alle Merkaptane charakteristischen, unangenehmen Geruch. Mit Metalloxyden bildet es die Thiophenolate; besonders hervorgehoben zu werden verdient das gelbe Bleithiophenolat. Auch lassen sich aus dem m-Aminothiophenol Aether- und Esterderivate darstellen. Ferner reagiert dasselbe mit Aldehyden und Ketonen, nach der von *Baumann* (Ber. 18. 885) in die org. Chemie eingeführten Methode, unter Bildung von Merkaptalen resp. Merkaptolen.

Bei der Darstellung des Merkaptols erhielt ich aber zuerst nicht den gewünschten Körper, sondern ein anderes Produkt, dessen Bildungsweise und Konstitution ich mir nicht erklären konnte (siehe exp. Teil, negative Resultate). Auf einem andern Wege, ausgehend vom m-Acetylaminothiophenol, gelangte ich dann doch zum Merkaptol.

Gegenüber starken Säuren, wie Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Oxalsäure tritt nur der Basencharakter des m-Aminothiophenols hervor, indem dasselbe mit genannten Säuren gut kristallisierende Salze liefert.

Durch Oxydationsmittel kann das m-Aminomerkaptan in die entsprechende Disulfidverbindung übergeführt werden. Glutz und Schrank machten schon die Beobachtung, dass die Lösung des salzsauren m-Aminomerkaptans auf Zusatz von Ferrichlorid nach einiger Zeit ein schwer lösliches, gut kristallisierendes Oxydationsprodukt ausschied. *Limpricht* (Ann. 278, 254) untersuchte dasselbe Produkt als schwefelsaures Salz. Er erhielt das m-Diaminodiphenyldisulfids durch Reduktion des m-Dinitrodiphenyldisulfids mit Schwefelammonium. Die Base konnte er nicht kristallisieren.

Im Verlaufe meiner Arbeit habe ich in der Folge immer Ferrichlorid zur Oxydation des Merkaptans angewandt. Auch gelang es mir nach vielen Versuchen das m-Diaminodiphenyldisulfid kristallisiert zu erhalten. Dasselbe besitzt nur basischen Charakter, es bildet mit

Säuren Salze. Es ist vollständig geruchlos und liefert Acetyl- und Benzoylderivate. Durch Reduktion geht es wieder in das Merkaptan über. Die Aminogruppen des m-Diaminodiphenyldisulfids lassen sich vollständig diazotieren. Die Diazolösung mit Salicylsäure gekuppelt lieferte einen in seinen Färbungen auf gechromter Wolle dem Alizaringelb G. G. ähnlichen Azofarbstoff, mit alkalischer β-Naphtollösung und seinen Derivaten gekuppelt, entstehen aber rote, eigentümlicherweise in Schwefelalkali (Na_2S und Na_2S_5) unlösliche Farbstoffe.

Durch Erhitzen der Diazolösung des m-Diaminodiphenyldisulfids lassen sich die Aminogruppen durch die Hydroxylgruppen ersetzen, und man erhält einen roten, amorphen Körper, dessen Eigenschaften mit der von *Biedermann* (Ber. 8, 1675) beschriebenen Substanz in der Hauptsache übereinstimmen. Da ich denselben aber durch Kristallisation nicht reinigen konnte, erhielt ich bei der Untersuchung auch keine befriedigenden Resultate. Wahrscheinlich ist der Körper das m-Dioxydiphenyldisulfid.

Das grosse Interesse, welches den Schwefelfarbstoffen entgegengebracht wird und die verschiedenen vergeblichen Versuche, die Konstitution derselben kennen zu lernen, veranlasste mich auf synthetischem Wege ähnliche Produkte zu suchen.

Mit Dinitrochlorbenzol und auch mit Pickrylchlorid kondensiert sich das m-Diaminodiphenyldisulfid zu Diphenylaminderivaten mit Disulfidgruppen. Reduziert man diese Produkte und behandelt den Reduktionskörper mit Ferrichlorid, so erhält man schwarze Oxydationsprodukte, welche in Schwefelalkali unlöslich sind.

Lässt man Nitrosodimethylanilin oder Chinondichlordiimid auf m-Diaminodiphenyldisulfid einwirken, so erhält man schwarze Kondensationsprodukte, welche ebenfalls in Schwefelalkali (Na_2S und Na_2S_5) unlöslich sind.

Verschiedene Körper, welche ich durch Kristallisation nicht reinigen konnte, sind in den «negativen Resultaten» kurz erwähnt.

Experimenteller Teil.

1. m-Nitrobenzolsulfochlorid.

$$ClO_2S — C_6H_4 — \overset{3}{N}O_2$$

Zur Gewinnung des m-Nitrobenzolsulfochlorides stellte sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste heraus.

In einem geräumigen Kolben werden 725 gr technische Chlorsulfonsäure (6 Grammoleküle) auf 135 -140° C erwärmt und dazu aus einem Tropftrichter möglichst langsam 123 gr trockenes Nitrobenzol (1 Grammolekül) unter häufigem Umschütteln und Innehaltung obiger Temperaturangabe tropfen gelassen. Die Reaktion ist von starker Salzsäuregasentwicklung begleitet. Jeder einfallende Tropfen Nitrobenzol erzeugt eine intensive Gelbfärbung, welche aber bald wieder verschwindet. Bei Anwendung oben angegebener Mengenverhältnisse dauert die Eintragung etwa $2^1/_2$ Stunden, dann wird zur Beendigung der Reaktion, noch eine halbe Stunde die Temperatur beibehalten, und erkalten gelassen. Bei wesentlicher Überschreitung obiger Temperaturgrenze findet oft ein plötzliches Steigen des Thermometers statt und da man in Glasgefässen nicht kühlen kann, tritt eine vollständige Zersetzung und Verkohlung des Produktes ein.

Die kalte braungefärbte Lösung wird auf zerkleinertes Eis gegossen, wodurch sich das gebildete m-Nitrobenzolsulfochlorid als feste, braungelb gefärbte Masse abscheidet. Dasselbe wird mit Wasser fein zerrieben, abgesaugt und anhaltend mit Wasser gewaschen, dann auf Tonteller und später sorgfältig zwischen Filtrierpapier getrocknet. Ausbeute ist 195—205 gr = 90 % der Theorie. Durch Lösen in Aether und Verdunsten desselben wird das m-Nitrobenzolsulfochlorid gereinigt uud bildet dann schwach gelblich gefärbte Kristalle. Eine Probe mehrmals aus Aether umkristallisiert zeigte den Schmelzpunkt 62—63° C. In seinen Eigenschaften (wie Löslichkeit, Bildung von Sulfonamiden etc.) stimmt es mit dem auf andere Weise erhaltenen Produkte vollständig überein.

Analyse:

0.1563 gr Substanz ergaben bei 17.5 ° C und 752 mm Druck 9 ccm N.

Für $C_6H_4NSClO_4$	Berechnet	Gefunden
	N = 6.34	6.68

2. m-Aminothiophenol.

$$\overset{1}{HS} - C_6H_4 - \overset{3}{NH_2}$$

m-Nitrobenbenzolsulfochlorid lässt sich durch Reduktion in das m-Aminothiophenol überführen.

In einem Kolben löst man unter Erwärmen Zinnchlorür in conc. Salzsäure auf, setzt Zinngranalien zu und beginnt dann mit der Ein-

tragung des m-Nitrobenzolsulfochlorides. Es erfolgt eine äusserst heftige Reaktion, die von grosser Wärmeentwicklung begleitet ist. Bei weiterem Eintragen der Substanz setzt man entsprechend Salzsäure zu, auch achte man darauf, dass in dem Reduktionsgemisch immer met. Zinn vorhanden ist. Ist die Eintragung der Substanz beendet, so erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbade, filtriert heiss durch Glaswolle und leitet in die klare Reduktionsflüssigkeit Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, wodurch dann beim Erkalten sich das Zinndoppelsalz des m-Aminomerkaptans in schönen, weissen Kristallblättchen abscheidet. Dasselbe wird abgesaugt, auf Tonteller getrocknet, dann in viel Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff in üblicher Weise ausgefällt. Die zinnfreie Lösung wird stark eingeengt und erkalten gelassen, es scheidet sich das gut kristallisierende salzsaure m-Aminothiophenol, $HS^{1} - C_6H_4 - NH_2^{3}, HCl$ ab. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und kristallisiert aus Salzsäure in kleinen, weissen Nadeln. 200 gr m-Nitrobenzolsulfochlorid reduziert, ergaben 120 gr salzsaures m-Aminomerkaptan = 80 % der Theorie.

Mit der über Kali getrockneten Substanz wurden S und Cl-Bestimmungen ausgeführt. Eine S-Bestimmung verunglückte.

Analyse:

I. 0.2420 gr Subst. ergaben $BaSO_4$ = — Ag Cl = 0.2184 gr
II. 0.1848 » » » » = 0.2621 gr, » = 0.1663 gr.

Für C_6H_8NSCl	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
	S = 19.84	—	19.48
	Cl = 21.94	22.30	22.25

Aus dem salzsauren m-Aminomerkaptan wird das Thiophenol auf Zusatz von Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat, Natriumsulfit und Natriumacetat als Öl abgeschieden. Auf Zusatz von fixem Alkali oder Ammoniak wird es zuerst ausgeschieden, löst sich aber im Überschuss auf, unter Bildung von Alkalithiophenolat.

Um das m-Aminomerkaptan in grössern Mengen zu erhalten und es durch Reindarstellung näher zu charakterisieren, wurde die kalte wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natrumbikarbonatlösung versetzt. Es schied sich sofort ein schwach gelbbraun gefärbtes Öl ab, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, dann filtriert, der Aether abdestilliert; es blieb ein gelbgefärbtes dickliches Öl zurück.

Dasselbe unter normalem Druck destilliert zeigte den konstanten Siedepunkt 257—258° C. Doch war diese Destillation mit bedeutendem Substanzverlust verbunden, es machte sich Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar. Im Fraktionierkolben blieb eine schwarze, harzartige Masse zurück, auch war das Destillat etwas gelb gefärbt. Ich habe deshalb dasselbe wiederholt der Vakuumdestillation im Wasserstoffstrom unterworfen. Unter 20 mm Druck ging das m-Aminothiophenol bei 151° C als wasserhelle Flüssigkeit über.

Das reine m-Aminomerkaptan ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche schwach nach Merkaptan riecht; lässt man es an der Luft stehen, so färbt es sich gelblich. Es bildet mit Säuren wie Salz-, Schwefel- und Oxalsäure gut kristallisierende Salze. Das Merkaptan ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, bildet das m-Aminomerkaptan mit Metalloxyden Salze. Aus seiner wässerig-alkoholischen Lösung kristallisiert das Natriumthiophenolat in grossen, wasserhaltigen prismatischen Tafeln. Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes oder die alkoholische Lösung des freien Thiophenols mit Bleiacetat, so erhält man das für alle Thiophenole charakteristische, gelbgefärbte Bleisalz $H_2N-C_6H_4-S-Pb-S-C_6H_4-NH_2$. Mit Silbernitrat erhält man durch Umsetzung aus dem Natriumsalz eine gelblichweisse Silberverbindung. Aus der alkoholischen Lösung des salzsauren m-Aminomerkaptans scheidet sich auf Zusatz einer alkoholischen Sublimatlösung in feinen weissen Nädelchen das Quecksilbersalz aus.

Analyse:

I. 0.4127 gr Subst. ergaben 0.8682 gr CO_2 und 0.2037 gr H_2O
II. 0.5952 » » » bei 19° C u. 730 mm Druck 60.4 ccm N
III. 0.4171 » » » 0.7942 gr $BaSO_4$.

Für C_6H_7NS	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
	C = 57.53	57.38		
	H = 5.64	5.52		
	N = 11.22		11.39	
	S = 25.62			26.14

3. 1,3-Diacetylaminothiophenol.

$$CH_3CO\overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}HOCCH_3$$

5 gr salzssaures m-Aminomerkaptan wurden mit 5 gr fein pulverisiertem, entwässertem Natriumacetat gemischt und mit Essigsäureanhydrid übergossen, sodass ein dünner Brei entstand. Die Acetylierung des Merkaptans trat sofort unter heftiger Wärmeentwicklung ein. Zur Beendigung der Reaktion wurde während 5 Minuten im Sieden erhalten, dann in Eiswasser gegossen, wobei sich das Acetylprodukt als Öl abschied, aber bald darauf kristallinisch erstarrte. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Aether. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, fiel er in kleinen, schwach gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 94—95° C aus. Das Produkt gab mit Bleiacetat keinen Niederschlag und bildete mit Säuren keine Salze. Durch Erwärmen mit Alkalien wurde dasselbe zum Acetylaminothiophenol verseift. Die Analyse bestätigte dann auch die Vermutung der Bildung eines Diacetylderivates.

Analyse:

I. 0.2030 gr Subst. ergaben bei 20.5° C u. 739.7 mm Druck 12.6 ccm N
II. 0.1482 » » » » 20.0° C » 737.3 » » 9.2 » »
III. 0.1402 » » » » 0.1561 gr $BaSO_4$.

Für $C_{10}H_{11}NSO_2$	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
N =	6.71	7.04	7.01	
S =	15.33			15.28.

4. 1,3-Dibenzoylaminomerkaptan.

$$C_6H_5C\overset{1}{O}S - C_6H_4 - \overset{3}{N}HOCC_6H_5$$

3.2 gr (1 Mol.) salzsaures m-Aminomerkaptan wurden in 300 ccm Wasser gelöst, mit 25 ccm Natronlauge 10 % versetzt, so dass das zuerst ausgeschiedene Thiophenol sich wieder löste und auf dem Wasserbad erwärmt. Zu dieser warmen Lösung wurde unter kräftigem Schütteln in kleinen Portionen die berechnete Menge (2 Mol.), nämlich 5 gr Benzoylchlorid zugesetzt, dabei schied sich ein gelb gefärbter Körper in Flocken aus. Die Natronlauge wurde so berechnet, dass nach der Reaktion die Mischung schwach alkalisch reagierte. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktion zu Ende geführt; der Geruch nach Benzoylchlorid war voll-

ständig verschwunden. Nach dem Erkalten wurde das Produkt abfiltriert und getrocknet. Dasselbe ist in Wasser und Aether unlöslich, leichter in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol. Aus Alkohol wiederholt umkristallisiert, kommt dasselbe in kleinen, weissen, derben Kristallen heraus. Schmelzpunkt ist 175—176° C. Bleiacetat erzeugt in der Lösung des Benzoylderivates keinen Niederschlag.

Analyse:

I. 0.1700 gr Subst. ergaben bei 22° C u. 742.8 mm Druck 6.4 ccm N
II. 0.1725 » » » » 21° C » 741.1 mm » 6.8 « «
III. 0.1545 » » » » 0.1102 gr $BaSO_4$.

Für $C_{20}H_{15}NSO_2$	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
N =	4.21	4.26	4.46	
S =	9.62			9.79

5. m-Aminothiophenolmethylaether.

$$CH_3 - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}H_2$$

Dieser Aether wurde durch Methylierung des m-Aminothiophenols mit Dimethylsulfat erhalten.

10 gr salzsaures m-Aminomerkaptan wurden in 50 ccm Natronlauge 10% gelöst, mit der berechneten Menge (8 gr) Dimethylsulfat versetzt und auf der Schüttelmaschine längere Zeit geschüttelt. Die Lösung erwärmte sich, und es schied sich ein schwach gelblich gefärbtes Öl aus. Dasselbe wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Aether abdestilliert, es blieb ein dünnflüssiges, gelbliches Öl zurück, das wiederholt unter normalem Druck destilliert wurde. Der Siedepunkt desselben lag bei 274—275° C. Der reine Methyläther bildet eine klare, ölige Flüssigkeit, die einen unangenehmen Geruch besitzt und in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich ist. Da derselbe kein Bleisalz bildet, ferner in Alkalien unlöslich ist und sich auch diazotieren und kuppeln lässt (da also die Aminogruppe nicht methyliert wurde), muss bei der Methylierung die SH-gruppe besetzt worden sein. Der Methyläther löst sich in Säuren und bildet mit denselben, wie Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure gut kristallisierende Verbindungen. Beim Erwärmen mit Alkalien wird er verseift, an der Luft färbt er sich gelblich.

Analyse:

I. 0.2275 gr Subst. ergaben 0.5063 gr CO_2 und 0.1418 gr H_2O
II. 0.1148 » » » bei 18° C u. 742.4 mm Druck 10.2 ccm N

Für C_7H_9NS	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
	C = 60.36	60.69	
	H = 6.52	6.79	
	N = 10.09		10.17

6. Aminothiophenolaethyläther.

$$C_2H_5 - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}H_2$$

Der Aethyläther wurde dargestellt indem 5 gr salzsaures m-Aminomerkaptan (1 Mol.) in wenig absolutem Alkohol gelöst wurden, dazu wurde die berechnete Menge festes Natriumhydroxyd (2.5 gr = 2 Mol.) gegeben und unter Zusatz von 5 gr Aethyljodid (1 Mol.) das Gemisch mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Unter Gelbfärbung der Lösung und Abscheidung von Natriumjodid trat die Reaktion ein. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand stark mit Wasser verdünnt und das sich ausscheidende Öl mit Aether extrahiert. Die Aetherlösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, filtriert, der Aether abdestilliert, es resultierte ein gelbes Öl, das unter normalem Druck destilliert wurde; die Hauptmenge ging bei 291—292° über. Das Destillat war aber gelb gefärbt, weshalb ich dasselbe noch einer zweimaligen Vakuumdestillation unterwarf. Bei 17 mm Druck und 168—169° C ging ein wasserhelles, leicht flüssiges Öl über. Da auch dieses Öl in Alkali unlöslich war, mit Bleiacetat keinen Niederschlag gab, ferner sich diazotieren liess, musste die Aethylgruppe in die Sulfhydrylgruppe eingetreten sein. Das Öl färbt sich an der Luft gelb, bildet mit Säuren gut kristallisierende Salze, ist in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich und besitzt einen unangenehmen Geruch.

Analyse:

I. 0.1694 gr Subst. ergaben bei 22° C u. 745.5 mm Druck 14.2 ccm N
II. 0.1511 » » » » 22° C » 745.0 mm » 12.4 ccm N
III. 0.4264 » » » » 0.6497 gr $BaSO_4$.

Für $C_8H_{11}NS$	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
	N = 9.17	9.45	9.33	
	S = 20.93			20.92

7. 1,3-Aethylaminothiophenolaethyläther.

$$C_2H_5 - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}H - C_2H_5$$

Ich beabsichtigte den Diaethylaminothiophenolaethyläther darzustellen, also $(C_2H_5)_2 - \overset{3}{N} - C_6H_4 - \overset{1}{S} - C_2H_5$. Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$H\overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}H_2HCl + 3JC_2H_5 + 4NaOH$$
$$= C_2H_5 - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}(C_2H_5)_2 + 3NaJ + NaCl + 4H_2O$$

Wie sich aber später herausgestellt hat, wurde die primäre Aminogruppe nur in eine sekundäre verwandelt.

Zur Reaktion wurden 5 gr salzsaures m-Aminothiophenol in wenig Alkohol gelöst, im Bombenrohr mit 5 gr festem Natriumhydroxyd und 15 gr Aethyljodid versehen, zugeschmolzen und mehrere Stunden auf 100° C erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres, wurde das mit Kristallmasse stark durchsetzte Reduktionsprodukt mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Öl mit Aether extrahiert, die Aetherlösung getrocknet, derselbe abdestilliert und das erhaltene Öl wiederholt im Vakuum destilliert. Bei 17 mm Druck und 169—170° C ging ein wasserhelles Öl über. Der Siedepunkt unterscheidet sich von demjenigen des Aethyläthers nur um einen Grad. Das Öl ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, ebenso auch löslich in Säuren, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Wird dasselbe in Schwefelsäure gelöst und mit Nitritlösung versetzt, so färbt sich die Lösung sofort blutrot, indem das entsprechende Nitrosamin $C_2H_5\overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}(NO) - C_2H_5$ gebildet wird. Aus diesen beiden Reaktionen ergibt sich, dass nur sekundäres Amin gebildet wurde Der Aether ist in Alkali unlöslich, auch gibt er kein Bleisalz.

Analyse:

I. 0.1797 gr Subst. ergaben 0.2274 gr $BaSO_4$

II. 0.1177 » » » bei 23.5° C u. 740.7 mm Druck 8.4 ccm N

Für $C_{10}H_{15}NS$	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
	S = 17.69	17.38	
	N = 7.75		8.02

8. Salzsaures 1,3-Aminophenylmerkaptal des Benzaldehyds.

$$C_6H_5 - CH\begin{cases} S^1 - C_6H_4 - \overset{3}{N}H_2 . HCl \\ S_1 - C_6H_4 - \underset{3}{N}H_2 . HCl \end{cases}$$

6.4 gr salzsaures m-Aminothiophenol (2 Mol.) wurden unter Erwärmen in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und dazu 1.88 gr Benzaldehyds (1 Mol.) gegeben. In diese Lösung wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Dabei färbte sich die Lösung gelblich, und unter Wärmeentwicklung trat die Reaktion ein, es begann eine feine, kristallinische Ausscheidung sich abzusetzen, die sich immer vermehrte, bis schliesslich das ganze ein dicker Brei geworden war. Der Geruch nach Benzaldehyd war dann vollständig verschwunden. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und mehrmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkristrallisiert. Auf diese Weise erhält man das salzsaure Merkaptal. Auf Zusatz von Ammoniak, Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat zur wässrigen Lösung scheidet sich die freie Base als Öl ab, welche in Aether löslich ist und beim Verdunsten desselben ölig zurückbleibt. Zur Analyse wurde das über Kali getrocknete salzsaure Merkaptal verwendet. Bei 189—190° C schmilzt die Substanz unter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit.

Analyse:

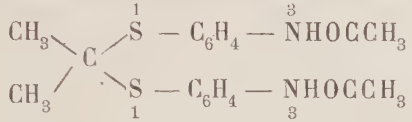
I. 0.1490 gr Subst. ergaben bei 15.5° C u. 730.8 mm Druck 9.4 ccm N
II. 0.0973 » » » » 16.5° C » 721.8 » » 6.2 » »
III. 0.1623 » » » 0.1150 gr Ag Cl und 0.1882 gr $BaSO_4$.

Für $C_{19}H_{20}N_2S_2Cl_2$	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
	N = 6.83	7.17	7.15	
	Cl = 17.24			17.52
	S = 15.59			15.92.

Auch mit Chloral reagiert das salzsaure m-Aminomerkaptan. Reibt man 1 Mol. salzsaures m-Aminomerkaptan mit 1 Mol. Chloral zusammen, so tritt unter starker Wärmeentwicklung Bildung einer zähen in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen, Masse ein, wohl das Additionsprodukt: $Cl_3 - C - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{1}{S} - C_6H_4\overset{3}{N}H_2 . HCl$. Wird 1

Mol. Chloral mit 2 Mol. Merkaptan in alkoholischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas behandelt, so tritt eine Reaktion ein, der gebildete Körper scheidet sich aber nicht aus. Versetzt man dagegen die alkoholische Lösung mit Natriumkarbonatlösung, so scheidet sich ein öliger Körper aus, welcher in Aether löslich ist, sich aber fortwährend zersezt (unter Rotfärbung).

9. 1,3-Acetylaminophenylmerkaptol des Acetons.



Da ich auf unten kurz zu erwähnende Weise nicht zum Merkaptol gelang, schlug ich einen andern Weg ein.

m-Diacetyldiaminodiphenyldisulfid wurde mit Zinkstaub und Schwefelsäure 10 % unter schwachem Erwärmen reduziert und das ausgeschiedene 1,3-Acetylaminothiophenol ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, der Aether abdestilliert; es blieb ein schwach gelblich gefärbtes Öl zurück, das 1,3-Acetylaminothiophenol $HS^{1}-C_6H_4^{3}NHOCCH_3$, welches Bleireaktion gab.

Mischt man in einem Kolben 10 gr 1,3-Acetylaminothiophenol mit 1,7 gr Aceton und leitet in dieses Gemisch trockenes Salzsäuregas ein, so beginnt unter heftiger Wärmeentwicklung die Reaktion. Die anfangs dünnflüssige Masse gesteht zuletzt zu einem dicken, zähen Sirup. Wird nach Beendigung der Reaktion der Sirup mit Wasser und Natronlauge gewaschen, so erstarrt derselbe bald zu einem weissen kristallinischen Kuchen. Ausbeute gleich 10 gr. Das Merkaptol ist leicht löslich in Aether, Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform, gibt in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat keinen Niederschlag. Mit conc. Schwefelsäure tritt keine Blaufärbung (siehe neg. Resultat) auf, der Körper löst sich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Das Produkt mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, wurde in büschelförmig angeordneten, weissen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 188—189 ° C. Durch die Analyse wurde die Bildung des Merkaptols bestätigt.

Analyse:

I. 0.2160 gr Subst. ergaben 0.2751 gr $BaSO_4$.
II. 0.1809 gr » » 0.2234 » »
III. 0.1810 gr » » bei 21,5 °C u. 744.5 mm Druck 12.2 ccm N.

Für $C_{19}H_{22}N_2S_2O_2$	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
S =	17.13	17.40	16.96	
N =	7.50			7.67

10. m-Diaminodiphenyldisulfid.

$$\overset{3}{N}H_2 — C_6H_4 — \overset{1}{S} — \overset{1}{S} — C_6H_4 — \overset{3}{N}H_2$$

Lässt man eine alkalische Lösung des m-Aminomerkaptans an der Luft stehen, so oxydiert sich dieselbe unter Abscheidung von weissen, feinen Nadeln der Disulfidbase. Die Oxydation lässt sich beschleunigen durch Hindurchsaugen von Luft. Noch schneller kommt man zum Ziel durch Anwendung von Oxydationsmitteln, wie Ferrichlorid (in saurer Lösung), Kaliumferricyanid, und Kaliumpermanganat. Ich habe in der Folge immer Ferrichlorid zur Oxydation angewandt.

Zur Darstellung des m-Diaminodiphenyldisulfids löste ich 16 gr salzsaures m-Aminothiophenol in 100 ccm Wasser, versetzte mit 15 ccm conc. Salzsäure und goss dazu unter Rühren eine Auflösung von 30 gr Ferrichlorid in 150 ccm Wasser. Nach kurzer Zeit begann unter schwacher Wärmeentwicklung die Ausscheidung des salzsauren Diaminodisulfids. Zur Vervollständigung der Reaktion und ebenso der Ausscheidung der Oxydationsproduktes liess ich dann unter Zugabe von conc. Salzsäure einige Stunden stehen. Das Oxydationsprodukt fiel auf diese Weise als äusserst fein kristallinischer Niederschlag aus. Dasselbe wurde abgenutscht, anhaltend mit Salzsäure 2 : 1 gewaschen, auf Tontellern getrocknet und mehrmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert. Ich erhielt so das salzsaure Salz in schwach gelblich gefärbten Blättchen.

Wird die Lösung des salzsauren m-Diaminodiphenyldisulfids mit Ammoniak, Soda oder Pottasche versetzt, so trübt sie sich milchig und lässt beim Stehen ein gelbliches Öl fallen, welches nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Die Reinigung der Base durch Umkristallisieren gelang erst nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen.

Ich löste die Base in Alkohol, versetzte so lange mit Wasser von 60° C, bis gerade eine Trübung bestand, welche durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol wieder gelöst wurde. Bei sehr langsamem Erkalten fiel das Disulfid in zarten, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 59—60° G aus.

Das m-Diaminodiphenyldisulfid ist sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Alkohol. Dasselbe ist unlöslich in fixem Alkali, gibt in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat keinen Niederschlag und bildet mit Mineralsäuren gut kristallisierende Salze. Es ist zum Unterschied vom m-Aminomerkaptan vollständig geruchlos, lässt sich auch diazotieren und kuppeln. Reduziert man das Disulfid mit Natriumamalgam, so liefert dasselbe alkalilösliches Merkaptan ; säuert man jetzt mit Essigsäure an und versetzt mit Bleiacetat, so fällt das gelbe Bleithiophenolat; ein Beweis dafür, dass ein Disulfid vor der Reduktion vorhanden war. Eigentümlich ist die Unlöslichkeit des Disufids in Schwefelalkali und Natriumpolysulfid (Na_2S_5).

Analyse:

I. 0.1495 gr Subst. ergaben 0.3183 gr CO_2 und 0.0682 gr H_2O

II. 0.1137 gr » » bei 15.5°C u. 768.8 mm Druck 11.2 ccm N

III. 0.1281 gr » » 0.2447 gr $BaSO_4$.

Für $C_{12}H_{12}N_2S_2$	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
	C = 58.00	58.07		
	H = 4.72	5.10		
	N = 11.34		11.48	
	S = 25.82			26.22

11. m-Diacetyldiaminodiphenyldisulfid.

$$CH_3\,CO\overset{3}{N}H - C_6H_4 - \overset{1}{S} - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}HOCCH_3$$

5 gr salzsaures m-Diaminodiphenyldisulfid wurden unter Zusatz von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise acetyliert, das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen, es fiel das Acetylderivat sofort kristallinisch aus; dasselbe abgesaugt, getrocknet und wiederholt aus Alkohol umkristallisiert kam in feinen, weissen Nadeln zum Vorschein. Schmelzpunkt = 213—214° C. Der Körper ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Benzol. Reduziert man das Produkt, so erhält man, wie

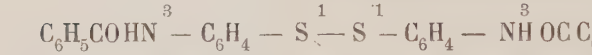
schon erwähnt, das 1,3-Acetylaminothiophenol.

Analyse:

I. 0.1642 gr Subst. ergaben 0,2303 gr $BaSO_4$.
II. 0.1218 gr » » 0.1702 gr »
III. 0.1756 gr » » bei 16° C u. 747.5 mm Druck 13.2 ccm N.
IV. 0.1385 gr » » » 23° C » 734,0 mm » 11.0 ccm »

Für $C_{16}H_{16}N_2S_2O_2$	Berechnet.	Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
S =	19.22	19.26	19.19		
N =	8.42			8.73	8.85

12. m-Dibenzoyldiaminodiphenyldisulfid.



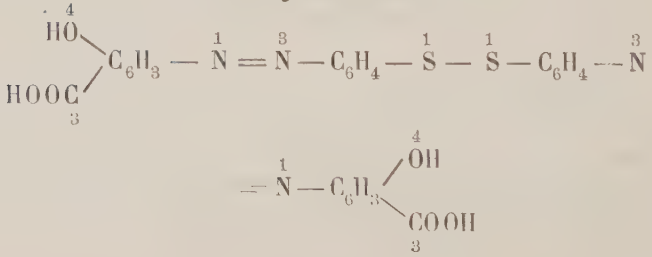
3.2 salzsaures Disulfid wurden in 200 cmm Wasser gelöst, mit 2.8 gr Benzoylchlorid versetzt und langsam unter kräftigem Schütteln 20 ccm Natronlauge (10 %) zugegeben; es trat sofort die Benzoylierung unter Abscheidung von gelben Flocken ein. Zur Beendigung der Reaktion wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt und das Reaktionsprodukt abgenutscht und auf Tonteller getrocknet. Das Benzoylderivat ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig. Aus Alkohol wiederholt umkristallisiert, erhält man es in blumenkohlartigen Kristallaggregaten vom Schmelzpunkt 152—153° C.

Analyse:

I. 0.1182 gr Subst. ergaben 0.1264 gr $BaSO_4$.
II. 0.1142 gr » » bei 20° C u. 740.2 mm Druck 6.4 ccm N.

Für $C_{26}H_{20}N_2S_2O_2$	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
S =	15.06	14.70	
N =	6.15		6.35.

13. Salicylsäurefarbstoff.



32.1 gr salzsaures m-Diaminodiphenyldisulfid wurden in 800 ccm Wasser gelöst, mit 25 ccm conc. Salzsäure versetzt und in der üblichen Weise unter Eiskühlung mit einer Auflösung von 15.8 gr Natriumnitrit in 100 ccm Wasser diazotiert. Andererseits wurden 27.6 gr Salicylsäure in 500 ccm $\frac{2\,n}{1}$ Natronlauge gelöst. Dann wurde die Diazolösung langsam in die Salicyllösung eingetragen, wobei das Natriumsalz des Azofarbstoffs entsteht. Die Lösung desselben ist intensiv gelbbraun gefärbt, sie wurde auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit gesättigter Kochsalzlösung der Farbstoff ausgefällt und abfiltriert. Der Farbstoff bildete in trockenem Zustande ein gelbes Pulver, welches stark kochsalzhaltig war. Eine Probe durch Ausfällen mit Säure, Lösen des Niederschlags in Natronlauge und Wiederausfällen des Farbstoffes mit Säure gereinigt, bildete ein chokoladenbraunes Pulver welches in Alkohol leicht löslich war. Das Natriumsalz des Farbstoffs ist in Wasser wie auch in Alkohol sehr leicht löslich. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt ein brauner Niederschlag aus. Auf chromgebeizte Wolle gefärbt liefert er dem Alizaringelb G. G. ähnliche gelbe Töne.

Analyse:

0.2082 gr Subst. ergaben 0.1694 gr $BaSO_4$.

Für $C_{26}H_{28}S_2N_4O_6$	Berechnet.	Gefunden.
	S = 11.73	11.20

Auf dieselbe Weise erhält man aus m-Diaminodiphenyldisulfid durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtol und β-Naphtylamin rote, in Schwefelalkali unlösliche Azofarbstoffe.

14. m-Dioxyldiphenyldisulfid.

$$HO^{3} — C_6H_4 — S^{1} — S^{1} — C_6H_4 — OH^{3}$$

10 gr salzsaures m-Diaminodiphenyldisulfid wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 13 ccm conc. Schwefelsäure versetzt, unter Eiskühlung mit einer Auflösung von 5.6 gr Natriumnitrit in 50 ccm diazotiert, und hierauf die Diazolösung so lange auf dem Wasserbad erwärmt bis die Gasentwicklung beendigt war. Unter Rotfärbung der Lösung, dann unter Abscheidung eines roten Öles und starker Stickstoffentwicklung trat der Ersatz der Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe ein. Die Reaktion wurde dann durch Einleiten von Wasserdampf zu Ende ge-

führt. Der ausgeschiedene Oxykörper erstarrt beim Erkalten amorph. Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Anilin, Chinolin und Pyridin. Doch konnte er auch aus den letztgenannten Lösungsmitteln nicht kristallisiert erhalten werden. Ein Versuch, das Oxythiophenol durch Vakuumdestillation zu reinigen, schlug fehl, da bei etwa 160° C und 15 mm Druck vollständige Zersetzung der Substanz eintrat: Als Destillat wurden einige Tropfen eines gelblichen Öles erhalten, welches mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag lieferte. An der Pumpe machte sich Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar; im Kolben blieb eine kohleartige Masse zurück. Um aber das Oxydisulfid doch der Analyse zugänglich zu machen, löste ich dasselbe in Natronlauge, fällte den Körper wieder mit Salzsäure aus, und wiederholte diese Operation noch zweimal. Ich erhielt so nach anhaltendem Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuumexsiccator ein braunrotes, amorphes Pulver. Der Schmelzpunkt der Substanz konnte nicht genau bestimmt werden, da zwischen 90° und 120° C starke Sinterung der Substanz, zwischen 130 und 140° C aber nur eine allmähliche Verflüssigung eintrat. Ein, aus dem Dioxydiphenyldisulfid dargestelltes Acetylderivat konnte ich nicht kristallisiert erhalten.

Analyse:

Für $C_{12}H_{10}S_2O_2$	Berechnet.	Gefunden.
	S = 25.63	25.49

Das Dioxydiphenyldisulfid löst sich in Alkalien mit intensiv gelbroter Farbe; aber weder aus der wässrigen, noch aus der alkoholischen Lösung konnten die Alkaliverbindungen kristallisiert erhalten werden. Versetzt man die Natriumsalzlösung mit Chlorbaryumlösung, so fällt das in Wasser schwer lösliche Baryumsalz aus

$$\overset{3}{O} - C_6H_4 - \overset{1}{S} - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{O}$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\quad}_{Ba}$$

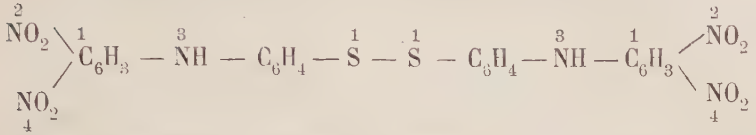
, welches mit heissem Wasser gewaschen wurde. Das trockene, gelbrote, amorphe Baryumsalz zeigte aber bei der Untersuchung zu hohen Baryumgehalt.

Analyse:

I. 0.2393 gr Substanz ergaben 0.1511 gr $BaSO_4$.
II. 0.1784 gr » » 0.1124 gr «

Für $C_{12}H_8S_2O_2Ba$	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
	Ba = 35.64	37.18	37.08

15. Tetranitrodiphenyl-m-Diaminodiphenyldisulfid.



Zur Darstellung dieses Kondensationsproduktes verfuhr ich folgendermassen. 20 gr salzsaures m-Diaminodiphenyldisulfid wurden in 200 ccm Alkohol aufgeschlämmt, mit 21 gr fein pulverisiertem entwässertem Natriumacetat versetzt, dazu die Lösung von 25.2 gr Dinitrochlorbenzol in 200 ccm Alkohol gegeben und die Mischung mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbte sich zuerst gelbrot, dann ziegelrot und schliesslich begann die Ausscheidung eines roten Öles. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches erstarrte dasselbe, daneben schieden sich noch bedeutende Mengen Kochsalz ab. Der Rückstand, abgesaugt, anhaltend mit Wasser gewaschen und getrocknet, ergab in fast theoretischer Ausbeute das Kondensationsprodukt. Dasselbe ist unlöslich in Ligroïn, in Alkohol schwer löslich, leicht dagen in Essig, Aceton, Annylalkohol, Chloroform und Benzol. Aus viel Alkohol erhält man es in äusserst feinen gelbroten Kristallaggregaten vom Sm. 104 ° C. (Derselbe konnte aber nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt werden, da schon bei 100° C starkes Sintern und dann um 104° C langsames Verflüssigen der Substanz eintrat.)

Analyse:

Für $C_{24}H_{16}N_6O_8S_2$	Berechnet.	Gefunden.
	N = 14.59	14.45

Ein ähnliches gelbes Kondensationsprodukt erhält man nach obigem Verfahren bei Anwendung von Pikcylchlorid an Stelle von Dinitrochlorbenzol (124).

Beide Nitroderivate lassen sich nur schwer reduzieren und liefern dann bei der Oxydation mit Ferrichlorid, schwarze Oxydationsprodukte, welche in Schwefelalkali unlöslich sind.

Negative Resultate.

1. Kondensation des m-Diaminodiphenyldisulfids mit Nitrosodimethylanilin: Werden 3 gr (2 Mol.) Nitrosodimethylanilin in 50 ccm Alkohol gelöst und dazu 3.2 gr (1 Mol.) in Alkohol angeschlämmtes salzsaures m-Diaminodiphenyldisulfid gegeben und am

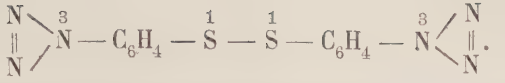
Rückflusskühler gekocht, so tritt alsbald eine grünlichblaue, später dunkelblau werdende Färbung der Lösung ein, dabei beginnt die Abscheidung eines blauschwarzen Körpers, Ausbeute = 3.2 gr. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist derselbe unlöslich. In heissem Wasser, in verdünnter und conc. Salzsäure ist er etwas mit blauer Farbe löslich. Der Körper ist chlorhaltig; durch Behandeln mit Ammoniak oder Natronlauge erleidet die Substanz keine bemerkenswerte Veränderung. Auch Reduktionsversuche führten zu keinem Resultate. Der Körper löst sich in Schwefelalkali nur unmerklich.

2. Kondensation des m-Diaminodiphenyldisulfids mit Chinondichlordiimid: Wurden 3.2 salzsaures m-Diaminodiphenyldisulfid mit 3.5 gr Chinondichlordiimid gemischt, mit 75 ccm Alkohol am Rückflusskühler gekocht, so färbte sich die Lösung zuerst hellgrün, dann blaugrün und es begann die Abscheidung eines blauschwarz gefärbten Körpers. Ausbeute = 4.5 gr. Auch dieser Körper ist in heissem Wasser, verdünnter und conc. Salzsäure mit blauer Farbe etwas löslich, chlorhaltig, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Mit Alkalien versetzt, verändert sich der Körper nicht, Reduktionsversuche ergaben nichts positives, auch war er wie vorgenannter Körper, in Schwefelalkali nur unmerklich löslich.

3. Versuche zur Darstellung des entsprechenden Hydrazins. Verschiedene, einerseits nach der Methode von V. Meyer (Ber. 16, 2976) durch Eintragen der Diazolösung in die berechnete Menge Zinnchlorür und Salzsäure, andererseits nach der Methode von A. Fischer (Ann. 190, 167) ausgeführte Versuche, ergaben kein Resultat.

Von der erstgenannten Methode erhielt ich, ausgehend vom m-Diaminodiphenyldisulfid durch Diazotieren etc., einen gelblichweissen, nach Merkaptan riechenden, in Wasser unlöslichen, amorphen Körper, der auch nach anhaltendem Waschen mit Wasser zinnhaltig war und auf keine Weise gereinigt werden konnte.

4. Diazoimid des m-Diaminodiphenyldisulfids: Diazotiert man das m-Diaminodiphenyldisulfid in üblicher Weise und giesst die Diazolösung in eine kalte Brom-Bromkalilösung, so erhält man ein rotes, leicht zersetzliches Öl, das entsprechende Perbromid, welches rasch mit Wasser gewaschen und in eine kalte Ammoniaklösung gegossen wird. Es findet unter heftiger Reaktion die Bildung des Diazoimids

statt.  Das erhaltene, anfangs flüssige aber bald erstarrende, gelbe Diazoimid konnte ich auch durch Kristallisation nicht reinigen und es infolgedessen auch nicht zur Analyse herbeiziehen. Erhitzt man es auf dem Platinblech, so verbrennt es sehr lebhaft. Versetzt man es mit conc. Schwefelsäure, so tritt starke Stickstoffentwicklung auf.

5. Benzylidenaminothiophenol: $HS^{1}C_6H_4 - N^{3} = CH - C_6H_5$ 3.2 gr salzsaures m-Aminothiophenol werden in 50 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird mit 1.6 entw. Natriumacetat versetzt; es scheidet sich das Aminothiophenol aus; dann versetzt man mit 2.1 gr Benzaldehyd und sofort tritt Reaktion unter Bildung eines gelben Öles ein. Die Essigsäure wird mit Natriumkarbonat neutralisiert, beim Erkalten erstarrt das Öl. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Körper ist löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, er konnte aber daraus nicht kristallisiert erhalten werden. Durch Verdunsten dieser Lösungen blieb das Benzylidenaminothiophenol immer als harzartige Masse zurück. Die Verbindung löst sich in fixen Alkalien nur schwer, dagegen in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure sehr leicht, in conc. Salzsäure und Schwefelsäure aber mit intensiv gelber Farbe. Die alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetat ein gelbes Bleisalz, welches aber für die aufgestellte Formel einen zu hohen Bleigehalt ergab.

Analyse:

I. 0.2418 gr Subst. ergaben 0.0754 gr $PbSO_4$.
II. 0.1557 gr » » 0.0816 gr »

Für $PbS_2C_{26}H_{20}$	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
	Pb = 31.30	36.30	35.79

6. Tetramethyl-m-Diaminodiphenyldisulfid: $(CH_3)_2N - C_6H_4 - S - S - C_6H_4 - N(CH_3)_2$. Ich beabsichtigte das Jodid der quaternären Ammoniumbase des Disulfids darzustellen und erhitzte zu diesem Zweck m-Diaminodiphenyldisulfid mit der berechneten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr während mehreren Stunden auf 100 ° C. Bei der Verarbeitung des erhaltenen Produktes zeigte sich, dass neben bedeutenden Mengen Jodwasserstoffsäure sich ein schwierig zu trennendes Gemisch von primärem, sekundärem und

teritärem Amin gebildet hatte. Ausserdem waren dieselben zum Teil als Disulfid und zum Teil als Merkaptane vorhanden.

Der folgende Versuch wurde ausgeführt, indem die Base mit der berechneten Menge Jodmethyl und festem Natronhydrat im zugeschmolzenen Rohr während 3 Stunden auf 100° C erhitzt wurde. Dabei entstand hauptsächlich tertiäres Amin. Das von primärem und sekundärem Amin befreite Tetramethyl-m-Diaminodiphenyldisulfid blieb bei allen Kristallisationsversuchen ölig zurück. Die Vakuumdestillation führte zur Zersetzung des Körpers. Ich musste daher von einer Analyse Abstand nehmen.

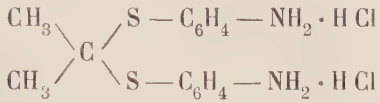
7. Merkaptol: Bei den ersten Versuchen zur Darstellung des Merkaptols wollte ich auf ähnliche Weise wie bei derjenigen des Merkaptals verfahren. Dieselben wurden ausgeführt in abs. alkoholischer Aufschlämmung, ein zweiter in ätherischer Aufschlemmung des salzsauren Aminothiophenols mit der berechneten Menge Aceton, ein dritter wurde nur in einer Aceton-Aufschlemmung durchgeführt. Diese lieferten einen Körper, der aus salzsäurehaltigem Wasser in feinen, weissen Nadeln von einheitlicher Form als salzsaures Salz sich abschied. In Lösung gab das Chlorhydrat mit Bleiacetat keinen Niederschlag. Wurden die Kristalle mit conc. Schwefelsäure übergossen, so trat unter Salzsäureentwicklung eine tiefblaue Färbung auf, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwand; die Substanz lässt sich ausserdem diazotieren und mit β-Naphtol zu einem roten Farbstoff kuppeln. Wird die wässrige Lösung des Salzes mit Alkalien versetzt, so scheides sich ein Öl aus, welches in Aether aufgenommen wurde; beim Verdunsten der Lösung blieb es wieder als Öl zurück. Ein Versuch dasselbe im Vakuum zu destillieren (20 mm Druck und 160—185° C) schlug fehl, indem es sich zersetzte. Im Destillat trat wieder mit Bleiacetat gelbe Bleisalzbildung ein. Ich habe daher das salzsaure Salz analysiert. Aus der Analyse konnte ich aber keinen Schluss auf die Zusammensetzung des Körpers ziehen.

Analyse:

I. 0·1729 gr Subst. ergaben 0.3808 gr CO_2 und 0.1037 gr H_2O.
II. 0.1002 gr » » 6.6 ccm N bei 21.2° C und 734 mm Druck
III. 0.1708 gr » » 9.2 ccm » » 17.0° C » 738.4 mm »
IV. 0.1675 gr » » 9.0 ccm » » 17.5° C » 739.3 mm »
V. 0.1198 gr » » 0.9702 gr Ag Cl

VI. 0.1660 gr » » 0.1591 gr $BaSO_4$
VII. 0.1568 gr » » 0.0905 gr AgCl und 0.1561 gr $BaSO_4$

Für $C_{15}H_{20}S_2N_2Cl_2$



Berechnet.	Gefunden.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C = 50.71	60.07						
H = 5.68	6.71						
N = 7.73		6.30;	6.10;	6.13			
S = 17.65						13.16;	13.67
Cl = 19.52					14.49;		14.27.

Aus obigen Daten ergibt sich das einfache Atomverhältnis $C_{12}H_{17}NSCl$. Es würden also nach den erhaltenen Analysenzahlen auf 1 Mol. Thiophenol 2 Mol. Aceton unter Austritt von 2 Mol. Wasser eingetreten sein. Doch konnte ich für die Bruttoformel keine richtige Konstitutionsformel aufstellen.

Wird dieser Körper acetyliert und mit Kaliumpermanganat zum Sulfon oxydiert, so erhält man einen aus Essigsäure in feinen, weissen Nädelchen kristallisierenden Körper, welcher sich in seinen Reaktionen wie ein Sulfon verhält. Auch hier konnte ich aus der Analyse keinen Schluss auf die Konstitution resp. auf diejenige des Ausgangsmaterials ziehen.

Analyse:

I. 0.0982 gr Subst. ergaben 0.1956 gr CO_2 und 0.0522 gr H_2O
II. 0.0683 gr » » 44 ccm N bei 16° C und 730.2 mm Druck
III. 0.0913 gr » » 0.0955 gr $BaSO_4$.

	Gefunden.		
	I.	II.	III.
C =	54.32		
H =	6.29		
N =		7.31	
S =			14.36
O =	17.72		

In diesem Körper ist das einfachste Atomverhältnis $C_{20}H_{28}N_2S_2O_5$.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Lässt man auf 1 Mol. Nitrobenzol 6 Mol. Chlorsulfonsäure einwirken, so erhält man m-Nitrobenzolsulfochlorid.

2*). Aus obigem Sulfochlorid wird durch Reduktion das salzsaure m-Aminomerkaptan erhalten. Letzeres liefert auf Zusatz von Natriumbikarbonat das ölige m-Aminothiophenol.

3.*) $CH_3 - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}H_2$.

4.*) $C_2H_5 - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}H_2$.

5.*) $C_2H_5 - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}H - C_2H_5$.

6.*) $CH_3CO\overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}HOCCH_3$.

7.*) $C_6H_5CO\overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}HOCC_6H_5$.

8.*) $C_6H_5 - CH\begin{cases}\overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}H_2 \cdot HCl \\ S - C_6H_4 - NH_2 \cdot HCl.\end{cases}$
(1 bei S, 3 bei NH$_2$)

9.*) $CH_3 - C\begin{cases}\overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}HOCCH_3 \\ S - C_6H_4 - NHOCCH_3.\end{cases}$
(CH$_3$ bei C, 1 bei S, 3 bei NH)

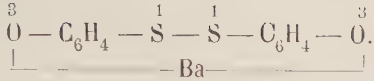
10.*) $\overset{3}{N}H_2 - C_6H_4 - \overset{1}{S} - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}H_2$.

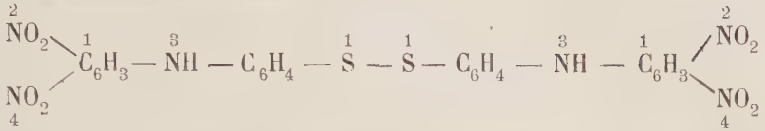
11.*) $CH_3CO\overset{3}{N}H - C_6H_4 - \overset{1}{S} - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}HOCCH_3$.

12.*) $C_6H_5CO\overset{3}{N}H - C_6H_4 - \overset{1}{S} - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}HOCC_6H_5$.

13.*) $HOOC\overset{3}{\diagdown}\underset{HO}{\overset{4}{\diagup}}C_6H_3 - \overset{1}{N} = \overset{3}{N} - C_6H_4 - \overset{1}{S} - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{N}$
$= \overset{1}{N} - C_6H_3\begin{cases}\overset{3}{C}OOH \\ \underset{4}{OH}.\end{cases}$

14.*) $\overset{3}{H}O - C_6H_4 - \overset{1}{S} - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{3}{O}H$.

15.*) 

16.*) 

Die mit * versehenen Zahlen bezeichnen neue dargestellte und beschriebene Substanzen.

II. Eine neue Bildungsweise des o-Phenylendiazosulfids.

Theoretischer Teil.

Gelegentlich der Versuche zur Darstellung von Azofarbstoffen aus o-Diaminodiphenyldisulfid bemerkte ich beim Diazotieren das Auftreten eines öligen, angenehm riechenden Produktes, dessen Bildungsweise ich mir nicht erklären konnte. Um nun den Körper näher zu studieren, suchte ich nach einer bequemen Darstellungsmethode des o-Diaminodiphenyldisulfids. Als Ausgangsmaterial diente in diesem Falle das o-Chlornitrobenzol, welches nach dem etwas abgeänderten Verfahren *Blankma's* (Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, XX. 121) in das auch schon von *Cleve* (Ber. 20, 1534) dargestellte o-Dinitrodiphenyldisulfid verwandelt wurde. Dasselbe geht durch Reduktion in das durch die Angaben *Hofmann's* (Ber. 12, 2363) bekannte o-Diaminodiphenyldisulfid über. Ein Versuch, den Nitrokörper mit Natriumpolysulfidlösung zu reduzieren, führte auffallenderweise auch zum Ziel.

Die Diazotierung des Reduktionsproduktes aber stiess auf Schwierigkeiten, indem dabei, wie schon oben kurz erwähnt, ein anderer Körper gebildet wurde, neben wenig Diazoverbindung und andern Reaktionsprodukten. Der ölige Körper liess sich mit Wasserdampf übertreiben und konnte leicht rein erhalten werden. Er erwies sich als vollkommen identisch mit dem von *Jakobson* (Ann, 277, 219) aus o-Aminothiophenol und Nitrit erhaltenen o-Phenylendiazosulfid. Auffallend ist bei dieser Bildungsweise die Thatsache, dass zur Ringbildung vorher die Disulfidgruppe gespalten werden muss. Bei den ersten Versuchen betrug die Ausbeute an o-Phenylendiazosulfid rund 45 % der Theorie, welche aber später bis auf 65 % gesteigert werden konnte.

Experimenteller Teil.

1. o-Dinitrodiphenyldisulfid.

$$\overset{2}{NO_2}-C_6H_4-\overset{1}{S}-\overset{1}{S}-C_6H_4-\overset{2}{NO_2}$$

78.5 gr o-Chlornitrobenzol werden in 800 ccm 95 % Alkohol gelöst und unter kräftigem Schütteln eine Auflösung von 60 gr krist.

Schwefelnatrium und 8 gr Schwefel in 400 ccm Wasser zugesetzt. Die Lösung färbte sich braunrot und erwärmte sich stark. Ich erhielt dann das Gemisch während 10 Stunden im Sieden. Während des Siedens schied sich der Nitrokörper in gelben Kristallen ab. Nach dem Erkalten werden sie abgesaugt, zuerst mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an Dinitrodiphenyldisulfid betrug 37 gr = 48 % der Theorie. Eine Probe aus Alkohol umkristallisiert, zeigte den Sm = 196—197 ° C. In der Mutterlauge befand sich ein grosser Teil des unveränderten o-Chlornitrobenzols.

Auch mit Schwefelnatrium konnte ich den Ersatz des Chloratoms gegen die Sulfhydrylgruppe bewerkstelligen. Das erhaltene o-Nitrothiophenol liess sich dann zum Disulfid oxidieren.

2. o-Diaminodiphenyldisulfid.

$$\overset{2}{NH_2} - C_6H_4 - \overset{1}{S} - \overset{1}{S} - C_6H_4 - \overset{2}{NH_2}$$

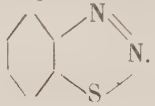
Die Reduktion des oben erhaltenen Nitrokörpers wurde mit Na_2S_2 durchgeführt. In 109 gr geschmolzenem krist. Schwefelnatrium wurden 14.5 gr Schwefel aufgelöst und die Mischung mit 100 ccm Wasser verdünnt. In diese Schwelnatriumlösung wurde in kleinen Portionen der Nitrokörper (70 gr) eingetragen. Unter starker Wärmeentwicklung trat die Reduktion ein und das gebildete Amin schied sich als Öl aus. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reduktion zu Ende geführt. Die Reduktionsflüssigkeit ergab, mit viel Salzsäure versetzt, ein beim Erkalten in festen Krusten erstarrendes Gemisch von salzsaurem Amin und Schwefel. Das erstere wurde mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser extrahiert, beim Erkalten schied sich das salzsaure o-Diaminodiphenyldisulfid in weissen Nadeln aus. Durch wiederholtes Umkristallisieren wurde der Körper gereinigt. Ausbeute = 60 gr salzsaures Salz. Aus der Lösung des Salzes wurde durch Ammoniak die Base ausgefällt und dieselbe aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 93—94 ° C erhalten. Die Base ist in Schwefelnatriumlösung (10 %) und Natriumpolysulfidlösung Na_2S_2 (10 %) bei Wasserbadtemperatur unlöslich.

Analyse:

0.1826 gr Subst. ergaben 18.2 ccm N bei 19.5 ° C und 736.6 mm Druck.

Für $C_{12}H_{12}N_2S_2$	Berechnet.	Gefunden.
	N = 11.31	11.30

3. o-Phenylendiazosulfid.



16 gr salzsaures o-Diaminodiphenyldisulfid wurden unter Zusatz von 50 ccm Wasser gelöst. Dazu wurde unter Eiskühlung die berechnete Menge (7 gr Natriumnitrit in 50 ccm Wasser gelöst zugesetzt, es schied sich sofort unter Gasentwicklung das ölige o-Phenylendiazosulfid aus, welches durch Wasserdampfdestillation rein erhalten wurde. Das übergegangene Öl erstarrte sehr schön kristallisiert, es zeigte den an o-Nitrophenol erinnernden Geruch. Die Ausbeute betrug 7.1 gr = 45 % der Theorie. Wird aber vor der Destillation der grösste Teil der Säure in dem Reaktionsgemisch mit Soda neutralisiert und erst dann der Wasserdampfdestillation unterworfen, wird ferner das wässrige Destillat, in welchem erhebliche Mengen o-Phenylendiazosulfid gelöst sind, mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung verdunstet, so erhält man insgesamt eine Ausbeute von 65 % der Theorie. Das trockene Produkt wurde im Vakuum destilliert, bei 23 mm Druck und 137° C ging dasselbe als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit über, welche durch Impfen fast momentan auskristallisierte. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 37°—38° C. Er ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig leicht löslich. Aus Ligroïn erhält man durch Verdunsten das o-Phenylendiazosulfid in schönen, durchsichtigen Blättchen. Es löst sich in conc. Salzsäure und fällt beim Verdünnen wieder aus. Mit Sublimat bildet sich in alkoholischer Lösung das gut kristallisierende, additionelle Quecksilbersalz: $C_6H_4N_2S \cdot HgCl_2$. Wird das o-Phenylendiazosulfid mit Zinn und Salzsäure reduziert, so erhält man das kristallisierte Zinndoppelsalz des o-Aminothiophenols. Aus der wässrigen Lösung wird durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt; das Filtrat eingeengt, ergab nach Zusatz von Ferrichlorid und conc. Salzsäure, das salzsaure o-Diaminodiphenyldisulfid. Dasselbe wurde in Form seiner Base vom Sm 93—94° C identifiziert.

Durch die Analyse wurde die Bildung des o-Phenylendiazosulfids bestätigt.

Analyse:

0.1962 gr Subst. ergaben 36.2 ccm N bei 18° C und 736.3 mm Druck.

Für $C_6H_4N_2S$	Berechnet.	Gefunden.
	N = 20.63	20.96

Zusammenstellung der Resultate.

1. Aus dem o-Dinitrodiphenyldisulfid wird durch Reduktion mittelst Natriumpolysulfidlösung das o-Diaminodiphenyldisulfid erhalten.
2. Versetzt man die Lösung des salzsauren o-Diaminodiphenyldisulfids mit Natriumnitrit, so erhält man das o-Phenylendiazosulfid.

Vita.

Ich, Hugo Siebenbürger, heimatberechtigt in Cöthen (Herzogt. Anhalt) wurde am 12. Juni 1882 in Saargemünd (Lothringen) geboren, besuchte dann in Basel die Primar- und später die Realschule und bestand daselbst im September des Jahres 1900 die Maturitätsprüfung. Sodann war ich als Volontär in der Zuckerfabrik Aarberg (Schweiz) tätig, besuchte im Sommersemester 1901 das «Vereinslaboratorium der deutschen Zuckerindustrie» in Berlin und hatte dann eine Stelle als Kampagnechemiker in der Trachenberger Zuckersiederei (Schles.) inne. Im Sommersemester 1902 begann ich mein Universitätsstudium welches ich in der Folge immer während den grossen Ferien und der Hälfte des Wintersemesters unterbrach, um als Kampagnechemiker in Zuckerfabriken tätig zu sein. So war ich während der Kampagne 1902 in Cönnern a./Saale, die Kampagnen 1903 und 1904 in Nykjöbing (Dänemark). Im Sommersemester 1904 war ich als Aushülfsassistent am hiesigen kantonalen Untersuchungsamt angestellt. Infolge Krankheit sah ich mich genötigt Ostern 1905 meine Studien während 3 Semestern zu unterbrechen. Im Wintersemester 1906/07 nahm ich dieselben wieder auf und beendigte sie im Wintersemester 1907/08. Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren R. Nietzki, Fr. Fichter, J. Piccard, H. Rupe, H. Kreis, E. Hagenbach-Bischoff, A. Hagenbach, A. Fischer und O. Senn. Allen diesen Lehrern meinen verbindlichsten Dank.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. R. Nietzki an der Universität Basel ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Nietzki, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die bewährten Ratschläge, die er mir im Verlaufe meiner Untersuchungen zu teil werden liess, ebenso auch Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für das rege Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.